

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-184762

(43)Date of publication of application : 30.07.1988

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 62-016267

(71)Applicant : FUJIKURA KASEI KK

(22)Date of filing : 28.01.1987

(72)Inventor : WATANABE MASAO  
NAGASE HIROSHI

## (54) NEGATIVELY CHARGEABLE TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a negatively chargeable toner for electrophotography having stable negative chargeability, undergoing a small change in the extent of negative charge due to an environmental change and also having superior electrophotographic characteristics by combining a copolymer of styrene and/or a-methylstyrene with alkyl (meth)acrylate as a binder with a polymer having a specified compsn.

CONSTITUTION: A copolymer of styrene and/or a-methylstyrene with alkyl (meth) acrylate as a binder is mixed with a polymer having 2,000W15,000 weight average mol.wt. (MW), a desired amt. of a colorant and other additives. The polymer is produced by copolymerizing styrene and/or a-methylstyrene with 2- acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid in 98:2W80:20 weight ratio and the polymer is used by 2W10pts.wt. per 100pts.wt. binder. The mixture is then melted, kneaded, crushed and classified to obtain a negatively chargeable toner for electrophotography having stable negative chargeability and suitable for use as a color toner.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-184762

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号  
3 2 5

庁内整理番号  
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用負帯電トナー

⑯ 特 願 昭62-16267

⑰ 出 願 昭62(1987)1月28日

⑱ 発 明 者 渡 辺 正 夫 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

⑲ 発 明 者 長 瀬 汎 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

⑳ 出 願 人 藤倉化成株式会社 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号

明 細 書

ーに関する。

1. 発明の名称

電子写真用負帯電トナー

2. 特許請求の範囲

(A) スチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体からなる結着剤、

(B) スチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレンと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合比(重量%)が98:2~80:20で重量平均分子量が2,000~15,000の重合体を、前記結着剤100重量部に対し2~10重量部、

(C) 着色剤及びその他添加剤、

とからなることを特徴とする電子写真用負帯電トナー。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、乾式電子写真法において静電荷潜像を可視像とする際に用いる電子写真用負帯電トナ

[従来の技術とその問題点]

乾式電子写真法において、静電荷潜像を可視像とする際に用いられるトナーは、一般に熱可塑性樹脂、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体、その他添加剤を予備混合後、溶解混練、粉碎、分級の工程を経て、所望の粒子径を有する着色粒子(以下、トナー粒子と称する)として製造されている。これらトナー粒子のうち、該粒子中に磁性粉体を含まないトナー粒子は、二成分系トナーと称され、別に準備された磁性粉体と混合攪拌されることによってトナー粒子表面に、一定量の正または負の電荷が蓄積され、この帯電粒子が静電荷潜像の現像に供される。また、磁性粉体をトナー粒子内に混合分散したトナー粒子の場合は、一成分系トナーと称され、トナー粒子相互間あるいはトナー粒子とスリーブ間等との摩擦によってトナー粒子表面に正または負の電荷を蓄積し、上記二成分系トナーと同様に、静電荷潜像の現像に供される。

摩擦帯電によって、トナー粒子表面に蓄積される電荷は、静電荷潜像の形成に用いられる光導電性感光体の種類によって正または負のいずれかの電荷とする必要があり、またその時の帯電量は静電荷潜像をより正確に可視像化し得るような量とする必要がある。このため電荷制御剤ないしは導電物質を結着剤中に混合分散し、トナー粒子表面の電荷および帯電量を制御するのが一般的である。

従来、トナー粒子に負電荷を付与するために用いられている電荷制御剤としては、特公昭45-26478号公報等に示されている如く、含金属錯塩染料等が知られているが、これらの負電荷制御剤は、構造が複雑であると同時に製造工程、精製工程が繁雑であるため、性質が一定でなく、安定性、信頼性に劣るという欠点を有し、例えば、結着剤となる熱可塑性樹脂中に混合分散してトナー粒子を製造する際の溶融混練、粉碎工程で熱的、機械的影響を受けて分解、変質し、電荷制御性が低下するという欠点があり、このため得られたトナー粒子のトナー特性をいちじるしく低下させる

という問題点がある。

また、これらの負電荷制御剤は、結着剤である熱可塑性樹脂との相溶性を有しないこと、及び一般には有色であるため、透明性に乏しく、カラーコピー化に対応させて任意に着色しようとした場合、鮮明な色調のカラーコピーが得られないという大きな問題がある。

さらにまた、これらの負電荷制御剤は結着剤中に、着色剤同様粒子状の分散状態で存在しているが、該電荷制御剤は相溶性が悪く、結着剤に固定される要素を有していないため、トナー粒子製造の際の粉碎工程で、あるいはトナー粒子表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦において、トナー粒子表面層に存在する電荷制御剤の分散粒子に離脱が生じ、帯電量に変化を生じさせ、あるいは、トナー粒子個々の帯電性にバラツキを生じさせる等の欠点がある。特にこれらの欠点は、複写回数が増大、すなわち流動摩擦の時間が長くなるにつれて増大するので、長期に亘って安定した帯電状態を維持することが困難であるという問題

点を有している。

#### [発明が解決しようとする問題点]

本発明は上記事情に基づいてなされたもので、従来の負電荷制御剤の有する問題点、すなわち、安定性に乏しく、結着剤との相溶性に劣るという問題点を解決し、安定した帯電性を有し、さらには負電荷制御性が結着剤中へ無色または淡色透明状態で相溶し得るようにして、カラートナーとしても好適に用いることのできる電子写真用負帯電トナーを提供しようとするものである。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明の電子写真用負帯電トナーは、

(A) スチレン及び／または $\alpha$ -メチルスチレンと、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体である結着剤(以下、結着剤(A)と称する)、

(B) スチレン及び／または $\alpha$ -メチルスチレンと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合比(重量%)が98:2~80:20で重量平均分子量(Mw)が2、

000~15,000の重合体(以下、重合体(B)と称する)を、前記結着剤(A)100重量部に対して2~10重量部、

(C) 着色剤、その他添加剤

とからなることを特徴とするもので、これによって前記従来の問題点を解決し得たものである。

本発明の電子写真用負帯電トナーは、前記組成の結着剤(A)に前記特定組成の重合体(B)を組合せることからなっており、重合体(B)は結着剤(A)に耐久性、安定性にすぐれた負帯電特性を付与し、同時に結着剤(A)中に透明ないし淡色透明な状態で相溶するので、カラーコピーにも好適に対応し得るものである。

本発明でいう結着剤(A)とは、スチレン及び／または $\alpha$ -メチルスチレンと、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキ

シル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の1種または2種以上の単量体の混合物)を常法に従って共重合した重合体であって、該重合体のガラス転位温度( $T_g$ )が50~80℃の範囲にある重合体を用いるのが好ましい。またこの重合体には、架橋剤として共重合性不飽和基を分子中に2個以上有するアルキレンジオール、オキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレンジオール等の多価アルコール類のジ(メタ)アクリレート類、ジビニルベンゼン等を用いて重合した架橋部分を有するものであっても良い。

上記結着剤(A)に混合して使用する重合体(B)は、スチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレンと、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とを、共重合比(重量%)98:2~80:20、好ましくは95:5~87:13の範囲で共重合させたものであり、そのMWが2,000~15,000の範囲のものである。

重合体(B)において、スチレン及び/または

ンと、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を共重合させるに際して用いることのできる重合開始剤としては、過酸化物開始剤またはアゾ系開始剤等有るが、その分解物がカルボキシル基を有し、負帯電制に効果のある過酸化物系開始剤が良く、その開始剤をモノマー混合物に対し0.5~5重量%の範囲で用いるのが好ましい。また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではないが、メタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールを含む有機溶剤中で、モノマー混合物を共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。

本発明における重合体(B)のMWは2,000~15,000であり、MWが2,000より小さくなると、耐環境性に劣り、高湿度環境下で帯電性の低下が大きく、また定着時にオフセットが発生し易くなる。MWが15,000より大きくなると結着剤(A)中への均一な分散が得られ

$\alpha$ -メチルスチレンは、該重合体(B)を結着剤(A)中に良好に相溶させるための成分として好適で、スチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレンの使用量が98重量%より多くなると良好な相溶性が得られるが、トナー粒子として必要な帯電特性を得るために結着剤(A)に混合する量を多くしなければならず、定着性へ悪影響を及ぼし、また80重量%より少なくなると望ましい帯電量が得られず、またトナー粒子自体の耐湿性も悪化するもので好ましくない。また、重合体(B)のスチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレン成分の1部を、たとえばスチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレンの使用量の20重量%を越えない範囲で(メタ)アクリル酸アルキルエステル類を共重合成分とすることは、結着剤(A)との相溶性を改良する上で有効であり、本発明の主旨に反するものではないが、透明性及び帯電特性値が低下する傾向があるので10重量%以内とするのが好ましい。

上記スチレンおよび/または $\alpha$ -メチルスチレ

ないため、カブリ、感光体汚染が認められるようになる。本発明にとって特に好ましい重合体(B)のMWは、3,000~8,000である。

本発明において重合体(B)は、結着剤(A)100重量部中に2~10重量部の範囲で混合して用いられる。重合体(B)の使用量が2重量部より少ないと、必要とする帯電量が得られないと同時に、トナー粒子間に帯電量のバラツキが生じ定着画像が不鮮明となり、また、感光体汚れが激しくなる等の欠点が生じ易い。反対に10重量部より多くなると、耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット発生、感光体汚れなどの欠点が生じるようになる。

本発明の電子写真用負帯電トナーは、上記結着剤(A)、重合体(B)、及び所望量の着色剤、その他添加剤(C)を混合し、常法に従って溶解混練、粉碎、分級の工程を経て製造することができる。

#### [実施例]

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明

する。なお、実施例中の各成分の共重合比ないし混合比は重量比で示した。

#### 実施例-1

##### 〔結着剤(A)の製造〕

スチレン/α-アチルメタクリレート=6/4からなるモノマー混合物を常法に従って共重合し、結着剤(A)とした。この結着剤(共重合体)のT<sub>g</sub>は63℃であった。

##### 〔重合体(B)の製造〕

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2ℓフラスコにメタノール300g、トルエン100g、スチレン570g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸30g、ラウロイルパーオキサイド12gを仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、減圧乾燥後、ジェットミルにて粉碎し、重合体(B)を製造した(重合体(B)のM<sub>w</sub>=3,000)。

上記の結着剤(A)100部と重合体(B)5部に三菱カーボン#100を5部配合し、ミキサ

ーにて10分間混合後、ロールミルにて熔融混練し、ジェットミルで微粉碎後、粒子径5~25μの粒子を風力分級してトナー粒子を製造した。

上記で得たトナー粒子について、下記の方法で評価し、その結果を表-2に示した。

(1) 帯電性：トナー粒子と球状酸化鉄粉を3：97の比率で混合し一定時間(10分、60分、180分)摩擦帯電(20℃×65%RH)させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ粉体帯電量測定装置を用いて帯電量(μC/g)を測定した。

(2) 帯電量残存率：上記(1)の180分間摩擦帯電後のトナー粒子(帯電量C<sub>0</sub>とする)を、35℃×85%RHの高湿度雰囲気下に14時間放置した後、前記同様に帯電量(μC/g)を測定(この時の帯電量をC<sub>1</sub>とする)し、次式によって帯電量残存率(%)を求めた。

$$\text{帯電量残存率}(\%) = \frac{C_1}{C_0} \times 100$$

(3) 重量平均分子量：ゲルパーミッションクロマトグラフィー法で測定した。

(4) 電子写真特性：市販の負帯電トナー用複写機を用いて複写テストを行い、カブリ、感光体の汚れ、定着性、オフセットの状態を目視により観察した。

(5) 相溶性：カーボンを配合することなく、上記同様結着剤(A)100部と重合体(B)5部をミキサーにて混合、熔融混練、ジェットミル微粉碎の処法に従って製造した粒子をメルトインデクサーにて押出し、約5mmφの円柱状に成形し、この成形体を側面から目視観察し、透明性によって相溶性を評価した。

#### 実施例2~4、及び比較例1~8

スチレンと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を下記表-1に示した比率で配合し、実施例1と同様にして種々の重合体(B)を重合し、トナー粒子を製造した。得られたそれぞれのトナー粒子について前記同様に評価し、その結果を表-2に示した。

組成 例	重合体(B)			トナー粒子	
	スチレン	AMPS*	開始剤**	M <sub>w</sub>	結着剤(A)/重合体(B)
実施例 2	90	10	1.0	8,200	100/7
3	85	15	3.0	3,100	100/8
4	80	20	4.5	2,600	100/3
比較例 1	90	10	9.0	1,900	100/7
2	90	10	0.3	16,000	100/9
3	99	1	3.5	5,200	100/4
4	75	25	2.5	4,800	100/6
5	90	10	2.0	4,700	100/1
6	90	10	2.0	4,700	100/12
7	99	1	4.0	3,900	100/12
8	75	25	2.5	5,200	100/2

\* AMPS：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸  
\*\* 開始剤：ラウロイルパーオキサイド

## 実施例-5

三菱カーボン#100の代りにカヤセツトレッド130(日本化薬社製)5部を用いた他は、実施例1と同様にして赤色トナー粒子を作成し、引き続き評価した。評価結果を表-2に示した。

(以下余白)

表-2

評価項目 例 No	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )			帯電量残存率(%)	電子写真特性				相溶性
	10分	60分	180分		カブリ	感光体汚れ	定着性	オフセット	
実施例-1	28.4	30.7	31.8	100	○	○	○	○	○
2	36.1	37.2	38.4	100	○	○	○	○	○
3	29.7	30.8	33.1	95	○	○	○	○	○
4	19.5	21.4	23.7	94	○	○	○	○	△
5	23.4	24.7	26.5	99	○	○	○	○	○
比較例-1	34.2	35.1	36.4	100	○	○	○	×	○
2	35.1	36.1	36.9	99	△	○	△	○	△
3	8.1	9.6	10.8	100	△	△	○	○	○
4	15.3	16.5	17.4	65	○	○	○	○	×
5	7.7	8.9	9.4	99	△	△	○	○	○
6	40.3	42.2	43.7	70	△	△	○	○	○
7	10.3	10.9	11.7	98	△	△	○	△	○
8	11.2	12.4	13.3	75	△	○	○	○	×

## 表中の記号説明

電子写真特性    カブリ    ○:異常なし    △:地汚れ有り  
                          感光体汚れ    ○:異常なし    △:トナーの付着有り  
                          定着性    ○:セロテープに付着なし    △:セロテープにわずかに付着  
                          オフセット    ○:なし    △:若干有り    ×:有り  
 相 溶 性    ○:無色透明    △:わずかに濁り    ×:白濁状態

〔発明の効果〕

本発明によって提供される電子写真用負帯電トナーは、安定した帯電特性を有し、環境変化によっても帯電量の変化が小さく、優れた電子写真特性を有するものである。

また、結着剤と負電荷制御剤の混合においても無色ないし淡色透明状態の相溶性が得られ、カラートナー化した場合には、鮮明な色調の着色トナーが得られるなど、きわめて優れた効果を有するものである。

特許出願人 藤倉化成株式会社